(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale 22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 2004/007612 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08L 71/12, 81/06, 63/00, C08K 7/00 [FR/FR]; 3 Chemin des Buis, La Malate, F-25660 Mont-Rivoire, F-38890 Vignieu (FR).

- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/001719
- (22) Date de dépôt international : 2 juillet 2003 (02.07.2003)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication:

français

- (30) Données relatives à la priorité : 11 juillet 2002 (11.07.2002) 02/08713
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): INSTI-TUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants seulement) (pour US SAUVANT-MOYNOT, Valérie [FR/FR]; 57, rue de Seze, F-69006 Lyon (FR). GAUDILLIERE, Alexandre

faucon (FR). GRENIER, Jacky [FR/FR]; Hameau la

- (74) Mandataire: ELMALEH, Alfred; Directeur Propriété Industrielle, Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (national): NO, US.
- (84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont re-

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: NOVEL COATING COMPOSITIONS FOR HIGH TEMPERATURE PIPES
- (54) Titre: COMPOSITIONS POUR NOUVEAUX REVETEMENTS POUR CONDUITES HAUTES TEMPERATURES
- (57) Abstract: The invention concerns a composition suitable for use as coating for a high temperature oil pipe, comprising at least one thermoplastic polymer selected from the group consisting of polyphenylenes ether or polysulphones, alone or mixed, at least one epoxy resin modified by at least one aromatic polyamine, said resin being formed from at least one polyepoxide containing it its molecule at least two epoxy groups and the aromatic polyamine containing in its molecule at least two primary amino groups, the polyamine/epoxide molar ratio being such that, to each amine group, there corresponds to 1.6 to 2.6 epoxy groups, and at least one filler preferably mineral having an anisometric morphology, preferably selected among the group consisting of silicates such as kaolin, and micaceous iron oxides.
- (57) Abrégé: Composition convenant pour une application comme revêtement d'une conduite pétrolière haute température, comprenant au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe formé par les polyphénylènes éther et les polysulfones, seuls ou en mélanges, au moins une résine epoxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique, ladite résine étant formée à partir d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins 2 groupes époxydes et la polyamine aromatique contenant dans sa molécule au moins 2 groupements amines primaires, le rapport molaire de la polyamine à l'époxyde étant tel que, à chaque groupement amine, il corresponde de 1,6 à 2,6 groupes époxydes, et au moins une charge de préférence minérale présentant une morphologie anisométrique, de préférence choisie dans le groupe constitué par: les silicates tel que le kaolin, et les oxydes de fer micacés.



COMPOSITIONS POUR NOUVEAUX REVETEMENTS POUR CONDUITES HAUTES TEMPERATURES

La présente invention concerne des compositions de polymères et leur 5 utilisation notamment pour le revêtement des canalisations, de préférence pour le revêtement des tubes de transport d'hydrocarbures utilisés pour l'exploitation en mer de champs pétroliers.

Dans une telle application, le rôle principal du revêtement déposé à l'extérieur de la conduite sur le métal est de protéger celui-ci contre la corrosion induite par l'eau de mer, mais le revêtement doit également assurer un rôle de protection contre les dommages mécaniques subis par le tube lors de la pose ou au contact du fond marin. Les développements actuels de l'offshore pétrolier, en particulier l'exploitation de champs haute 15 température où la température de l'effluent transporté excède 130°C, imposent d'autre part aux systèmes de revêtement pour tube un cahier des charges encore plus exigeant. En effet, les revêtements externes anticorrosion pour tubes de transport doivent être déposés sur l'acier par un procédé classique, mais limité en température à 250°C pour ne pas modifier 20 la microstructure de l'acier. De plus, les contraintes environnementales imposent l'usage de matériaux et de procédés de mise en œuvre non polluants. Enfin, le revêtement doit présenter à la température d'usage dans l'eau de mer d'excellentes propriétés de stabilité, d'adhérence sur l'acier et de compatibilité avec les systèmes de protection cathodique. Or, la plupart 25 des revêtements classiquement utilisés, par exemple certaines poudres à base de résine époxy projetées sur pipe chaud, ou des polyoléfines déposées en bande par extrusion, ou des polyuréthannes coulés sur pipe tournant, ne supportent pas une température d'usage supérieure à 130°C en continu. Une telle température entraîne généralement une déformation du 30

15

20

25

polymère et une perte d'adhérence de celui-ci vis à vis du métal entrant dans la composition de la conduite. Par conséquent, il s'avère nécessaire pour répondre aux besoins du marché de repousser les limites technologiques actuelles en termes de revêtement jusqu'à une tenue à des températures au moins supérieures ou égales à 140°C.

Le brevet US 6,239,232 décrit par exemple une composition servant au revêtement de canalisations permettant non seulement une température d'usage élevée (en général jusqu'à 180°C) mais aussi, grâce à l'introduction d'une résine modifiée, d'abaisser la température de mise en œuvre de la composition sur la canalisation métallique entre 180°C et 250°C environ.

Dans le cadre de travaux effectués par le demandeur, il a été trouvé que l'introduction de certaines substances de charge dans des compositions de polymère servant au revêtement de canalisations métalliques à des températures d'utilisation élevées (par exemple telles que décrites dans le brevet US-6,239,232) permettait non seulement d'améliorer de façon significative la tenue mécanique desdits revêtements mais également d'étendre les plages des températures d'usage desdits revêtements et enfin d'accroître les performances de ces revêtements après leur mise en œuvre sur leur support. Ainsi, il a été trouvé par le demandeur que la tenue du revêtement sur la conduite ainsi que son comportement dans certaines conditions d'utilisation, en particulier dans l'eau de mer, dépendait dans une large mesure de la prise en eau dudit revêtement, exprimée dans la présente description par la masse d'eau absorbée (exprimée en pourcentage massique) pour cent grammes de revêtement. En effet, une prise en eau trop importante se traduit irréversiblement par une plastification par l'eau du matériau polymère favorisant des phénomènes de cloquage, de fissuration et finalement de décollement du revêtement. En particulier, il a

10

15

été trouvé par le demandeur qu'une faible reprise en eau préserve durablement le support des phénomènes de corrosion.

Plus précisément, la présente invention se rapporte à une composition convenant pour une application comme revêtement d'une conduite pétrolière haute température, comprenant au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe formé par les polyphénylènes éther et les polysulfones, seuls ou en mélange, au moins une résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique, ladite résine étant formée à partir d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins 2 groupes époxydes et la polyamine aromatique contenant dans sa molécule au moins 2 groupements amines primaires, le rapport molaire de la polyamine à l'époxyde étant tel que, à chaque groupement amine, il corresponde de 1,6 à 2,6 groupes époxydes, et au moins une charge de préférence minérale une charge se présentant sous forme de particules présentant une morphologie anisométrique, de préférence choisie dans le groupe constitué par les silicates en général, tels que certains silicates de magnésium ou d'alumine, en particulier le kaolin, et les oxydes de fer micacés.

Par morphologie anisométrique (ou non isométrique), il est entendu au sens de la présente invention que lesdites particules présentent une morphologie s'étendant préférentiellement dans une ou deux directions de l'espace. Les charges utilisables selon la présente invention peuvent par exemple se présenter sous forme de particules fibreuses, lamellaires, ou préférentiellement sous forme de feuillets.

25

20

La taille moyenne desdites particules peut être comprise entre 1 et 250 μm , de préférence entre 1 et 100 μm , et de manière très préférée entre 1 et 50 μm .

10

15

20

25

Par exemple, les particules de kaolin présenteront avantageusement selon leur plus grande longueur des tailles comprises entre 1 et 30 μ m, de préférence entre 3 et 10 μ m. De même, les dites particules d'oxyde de fer micacé présenteront avantageusement selon leur plus grande longueur des tailles comprises entre 1 et 60 μ m. D'une manière générale, les particules présentent avantageusement une grande longueur supérieure à environ 10 μ m.

Lesdites particules peuvent présenter un facteur de forme, défini par le rapport entre leur plus grande longueur et leur plus courte longueur, compris entre environ 5 et 500, bornes incluses, de préférence compris entre environ 5 et 100, bornes incluses, et le plus souvent compris entre environ 10 et 50, bornes incluses, par exemple, entre environ 10 et 20, ou entre 20 et 40, bornes incluses. Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux valeurs du facteur de forme telles que précédemment décrites et celles-ci peuvent en particulier varier en fonction de la composition chimique de la charge utilisée. Lesdites valeurs pourront dans ce cas être ajustées selon toute technique connue, notamment par des essais comparatifs portant sur des particules de dimensions connues.

La concentration volumique desdites particules dans la matrice peut être comprise entre 1% et 50%, de préférence entre 5 et 40 et le plus souvent comprise entre 10% et 30%.

Un ou plusieurs types de particules selon l'invention, se différenciant par leur nature chimique et/ou leur taille moyenne et/ou leur facteur de forme peuvent être incorporées dans la même composition en vue d'améliorer les propriétés précédemment décrites. Le mélange de plusieurs types de particules ayant des tailles moyennes et/ou des facteurs de forme différents peut permettre une optimisation de la composition selon l'invention.

Selon l'invention, le rapport en poids entre d'une part le polymère thermoplastique et d'autre part la résine époxyde et la polyamine aromatique

ou les précurseurs de celles-ci peut être avantageusement compris entre 70/30 et 30/70, et de préférence entre 60/40 et 40/60.

L'invention concerne en outre un revêtement obtenu par application sur une support généralement métallique d'une composition selon l'une des compositions telles que précédemment décrites. Dans une variante, le revêtement est appliqué sur la surface extérieure d'une conduite.

Avantageusement, les présentes compositions ou revêtements peuvent être utilisés dans le domaine de l'exploitation pétrolière, du transport d'hydrocarbures ou du raffinage.

La résine époxyde que l'on utilise dans le cadre de la présente invention est le plus souvent choisie dans le groupe formé par les résines commerciales suivantes : la résine diglycidyléther du bis-phénol-A ou du bis-phénol-F, la résine de bis-phénol formol, la résine phénol-novolaque, les résines cycloaliphatiques, les résines tri- ou tétrafonctionnelles, les résines formées à partir de triglycidyléther-isocyanurate et/ou de triglycidyléther-cyanurate et/ou de triglycidyl-cyanurate ou les mélanges d'au moins deux de ces résines. Les résines époxydes obtenues à partir de composés époxydés cités dans le brevet US-A-4921047 sont également utilisables dans le cadre de la présente invention.

20

25

15

5

10

Parmi les polyamines aromatiques utilisées dans le cadre de la présente invention pour modifier les résines époxydes, on peut considérer une première série d'amines aromatiques comportant un seul noyau aromatique comme par exemple le 3,5-diéthyl-2,4-diaminotoluène, le 3,5-diéthyl-2,6-diaminotoluène et les mélanges de ces deux isomères. On utilise le plus souvent un mélange de ces deux isomères, que l'on dénomme généralement DETDA.

10

15

20

25

Pour une deuxième série d'amines pouvant être utilisées dans le cadre de la présente invention, on considère les amines comportant au moins deux noyaux aromatiques, ces deux noyaux aromatiques étant généralement reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 18 atomes de carbone. Ces deux noyaux aromatiques sont soit reliés par un groupe alcoyle bivalent, soit reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent linéaire ou ramifié ayant de 6 à 18 atomes de carbone et comportant un noyau aromatique.

La polyamine aromatique peut aussi comporter au moins un substituant choisi dans le groupe formé par le fluor, l'iode, le brome et le chlore. Elle comporte de préférence au moins deux substituants alcoyles, chacun étant de part et d'autre d'un groupe amino.

Dans le cas où les deux noyaux aromatiques sont reliés par un reste alcoylène bi-valent, ce reste sera de préférence un groupe méthylidène non substitué, ou substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alcoyles et les radicaux halogénoalcoyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone. Par exemple, ce reste alcoylène sera choisi dans le groupe formé par le groupe méthylidène, le groupe isopropylidène, les groupes halogénoisopropylidènes et le groupe hexafluoroisopropylidène. Dans ce cas, l'amine est de préférence choisie dans le groupe formé par :

- la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diméthylaniline) ou M-DMA;
- la 4,4'-méthylène-bis(2-isopropyl-6-méthyl-aniline) ou M-MIPA;
- la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diéthylaniline) ou M-DEA;
- la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diisopropylaniline) ou M-DIPA; et
- la 4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) ou M-CDEA.

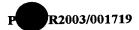
Parmi ces amines, la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diéthylaniline) et la 4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) présentent un intérêt particulier.

Dans le cas où l'amine comporte deux noyaux aromatiques qui sont reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent substitué ou non

10

15

25



substitué ayant de 6 à 18 atomes de carbone et comportant un noyau aromatique, elle sera de préférence choisie dans le groupe formé par :

- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-aniline);
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-aniline);
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-aniline);
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-aniline);
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-3-chloro-aniline);
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-3-chloro-aniline);
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-3-chloro-aniline);
- la4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-3-chloro-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-3-chloro-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-3-chloro-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-3-chloro-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-aniline); et
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-3-chloro-aniline).

Les polyamines aromatiques préférées sont choisies en raison de leur 20 faible réactivité et aussi en raison de leur caractère non toxique.

Dans le cadre de la présente invention, on peut également ajouter dans la composition un durcisseur très réactif (c'est-à-dire présentant une réactivité supérieure au durcisseur principal et le plus souvent très largement supérieure) en petite proportion, par exemple d'environ 1 à 15% en poids et souvent d'environ 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

10

20

Les compositions selon la présente invention peuvent aussi contenir des catalyseurs actifs dans la réaction entre les résines époxydes et les polyamines aromatiques encombrées. Les catalyseurs actifs les plus souvent utilisés sont les imidazoles, les amines tertiaires et des complexes à base de bore trifluoré. On peut aussi, sans sortir du cadre de l'invention, ajouter d'autres additifs choisis le plus souvent dans le groupe formé par les antioxydants, les pigments, les promoteurs d'adhérence, les stabilisateurs à la chaleur, au rayonnement et plus particulièrement au rayonnement ultraviolet, les retardateurs de flamme, les agents de démoulage, les agents de dispersion, les lubrifiants, les colorants, les plastifiants, les produits ignifugeants, les agents de pontage, les surfactants, les agents tensioactifs, les agents de renfort, les fibres de renfort minérales ou organiques, telles que par exemple les fibres de verre, de carbone, ou de bore.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples décrits ci-après.

Dans les exemples qui suivent, les propriétés des compositions selon l'invention sont décrites dans les exemples 2 à 4 et sont comparées à celles d'une formulation de référence (exemple 1), de même nature mais dépourvue de substance de charge additionnelle et à celles d'une composition comprenant ladite formulation de référence et une substance de charge de morphologie sensiblement isométrique (exemple 5).

Pour chaque composition ainsi définie, des mesures d'adhérence à l'acier, du comportement thermomécanique, de la tenue à l'eau de mer, et du comportement en vieillissement ont été effectuées.

EXEMPLE 1:

Dans cet exemple, une composition de polymères comprenant un polyphénylène-éther et une résine époxyde modifiée a été préparée.

La résine époxyde modifiée comprend 8,016 kg de diglycidyléther du bis-phénol-A (DGEBA), commercialisée sous la référence LY556 par la société CIBA-GEIGY et 3,984 kg de 4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA), commercialisée par la société LONZA.

Avant son introduction dans l'extrudeuse, ce mélange réalisé en stœchiométrie est chauffé à 80°C sous agitation. On a mesuré l'avancement de réaction de ce mélange par chromatographie d'exclusion de taille. La réactivité est très faible : 5 heures à 60°C conduisent à un avancement de réaction de 1%.

Le polyphénylène-éther ou PPE utilisé est commercialisé par la société GENERAL ELECTRIC sous la référence Blendex HPP820, sa masse moléculaire moyenne en nombre est de 12 000 g/mol.

La résine époxyde modifiée est introduite dans l'extrudeuse par une pompe à piston au débit constant de 1,30 kg/h. Le polyphénylène-éther est introduit au moyen d'un doseur pondéral au débit de 2,00 kg/h, pour obtenir une composition contenant 40% en masse de résine époxyde modifiée, ce pourcentage de résine époxyde modifiée étant calculé par rapport à la composition totale. La température de mise en œuvre du mélange est de 180°C environ.

En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 10%.

Après extrusion, afin d'effectuer des mesures d'adhérence par un test de rupture en traction-cisaillement, la composition de référence notée PPE60 a été déposée sur acier à une température de 220°C puis portée à recuit à 220°C pendant 2 heures.

10

15

20

25

D'autre part, la composition a été pressée en moule sous une pression de 5 MPa pour former une plaque d'épaisseur 2.10⁻³ m et de surface 120.10⁻³ m x 120.10⁻³ m, puis portée à recuit à 220°C pendant 2 heures, de manière à découper ultérieurement dans la plaque des éprouvettes en vue de déterminer les propriétés thermomécaniques de la composition, ainsi que des coupons en vue de déterminer la tenue à l'eau de mer.

Les propriétés d'adhérence de la composition suivant l'exemple ont été déterminées par la méthode de rupture en traction-cisaillement (ASTM D1002). Pour déterminer l'adhérence, trois éprouvettes en acier, préalablement décapées avec une brosse en acier inoxydable tournant à grande vitesse, sont collées. La surface de collage est de 25,4.10⁻³ m x 12,7.10⁻³ m et l'épaisseur du joint de colle constitué par ladite composition est de 125 micromètres. Le collage est effectué par simple contact à 220°C qui correspond à une température de mise en œuvre aisée, puis les différentes éprouvettes sont portées à recuit pendant 2 heures à 220°C.

Ces tests d'adhérence par la méthode de rupture en tractioncisaillement ont été effectués avec un appareil commercialisé par la société INSTRON (INSTRON-1175), équipé d'une tête de mesure de 100 kN (kiloNewton), avec une vitesse de traverse de 10⁻³ m/min.

Les exemples 1.1 à 1.3 du tableau 1a sont relatifs aux trois éprouvettes testées en traction-cisaillement pour la composition de référence PPE60, et l'exemple 1.4 est la moyenne des résultats précédents. Pour chaque éprouvette, on a déterminé la charge maximale applicable avant la rupture. En rapportant cette valeur à la surface de collage, on déduit la contrainte à la rupture en traction-cisaillement.

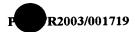


TABLEAU 1a

Exemples 1	1.1	1.2	1.3	1.4 (moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	7,5	7,6	7,7	7,6
Contrainte à la rupture (MPa)	23,4	23,7	23,8	23,6

De cette première série de résultats, on note que la contrainte à la rupture moyenne en traction-cisaillement de la composition de référence PPE60 est largement supérieure aux valeurs requises pour une application en revêtement.

Les propriétés thermomécaniques de la composition de polymère suivant l'exemple ont été déterminées par une analyse DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis), en simple encastrement. La mesure a été effectuée sur une éprouvette d'épaisseur 2.10⁻³ m moulée et recuite comme précité. Les valeurs du module d'élasticité sont mesurées en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz au moyen d'un appareil DMTA de la société Polymer Laboratories.

Les modules d'élasticité E' à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été mesurés sur la composition de référence PPE60 suivant l'exemple. Ces valeurs sont consignées dans le tableau 1b.

20

5

TABLEAU 1b

Exemple 1	25°C	150°C	180°C	220°C
Modules E' en MPa	1260	990	610	70

Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, la composition de référence présente jusqu'à 180°C environ

une rigidité suffisante pour une application comme revêtement, mais pas au delà.

Un test de la tenue à l'eau de mer a par ailleurs été effectué. La plaque moulée d'épaisseur 2.10⁻³ m de la composition suivant l'exemple et recuite a été découpée sous forme de coupons de surface 50.10⁻³ m x 50.10⁻³ m. Deux échantillons ont été immergés dans de l'eau de mer synthétique contenue dans un réacteur étanche, chauffé à 160°C, à une pression absolue de 0,62 MPa. Des mesures d'absorption de l'eau (ou reprise en eau), exprimée par la masse d'eau absorbée (exprimée en pourcentage massique) pour cent grammes de revêtement, ont été réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 2 mois et 4 mois d'immersion. Les résultats moyennés sont consignés dans le tableau 1c.

15

10

5

TABLEAU 1c

Exemple 1	2 mois	4 mois
Reprise d'eau (% en poids)	1,40	1,40
Déformation	aucune	aucune

Les éprouvettes suivant la composition de référence ne subissent aucune déformation manifeste après 4 mois d'immersion à 160°C et présentent un aspect presque complètement inaltéré. La reprise d'eau de la composition de référence PPE60 est inchangée entre 2 mois et 4 mois d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation est atteint.

EXEMPLE 2

25

20

L'exemple 2 est conforme à l'invention. Dans cet exemple, une composition a été préparée à base de la composition de référence PPE60 décrite dans l'exemple 1 et de kaolin, présentant une morphologie anisométrique.

Le kaolin (silicate d'alumine calciné) utilisé est commercialisé par la société OMYA sous la référence kaolin 2211. Sa densité spécifique est de 2,63 g/cm³. La taille moyenne de particules est de 1,4 micromètres.

Le mélange entre le PPE60 et le kaolin a été réalisé dans une extrudeuse portée à la température de 180°C. Des granulés de PPE60 obtenus après un premier passage en extrudeuse suivant le protocole décrit dans l'exemple 1 ont été introduits par une pompe à piston au débit constant de 2,00 kg/h. Le kaolin est introduit au moyen d'un doseur pondéral au débit de 1,20 kg/h pour obtenir une composition contenant 20% en volume de kaolin par rapport à la composition totale.

En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène en polymère, la conversion en fonctions réactives époxyde étant inférieure à 15%, et chargé en kaolin à raison de 20% en volume.

15

20

10

5

Après extrusion, la composition de l'exemple 2 suivant l'invention a été mise en œuvre et recuite suivant les mêmes protocoles que ceux décrits dans l'exemple 1 afin de mesurer son adhérence à l'acier, son comportement thermomécanique, sa tenue à l'eau de mer, et son comportement en vieillissement. Le facteur de forme de la plupart desdites particules, mesuré à partir de clichés de microscopie électronique à balayage sur ladite composition après ledit recuit est compris entre 10 et 20.

Les propriétés d'adhérence de la composition de l'exemple 2 conforme 25 à l'invention ont été déterminées par la méthode ASTM D1002 selon le même processus que dans l'exemple 1. Les résultats sont reportés dans le tableau 2a.

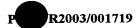


TABLEAU 2a

Exemples 2	2.1	2.2	2.3	2.4
				(moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	6,1	5,5	6,1	5,8
Contrainte à la rupture (MPa)	19	17	19	18

De cette série de résultats, on note que la composition selon la présente invention présente une contrainte moyenne à la rupture en traction-cisaillement très bonne, convenant pour une utilisation comme revêtement de conduites pétrolières, car les valeurs relatives aux trois éprouvettes sont toutes au moins égales à 15 MPa.

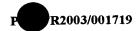
Les propriétés thermomécaniques de la composition de l'exemple 2 conforme à l'invention ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

Les valeurs des modules d'élasticité E' mesurés à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été consignées dans le tableau 2b.

TABLEAU 2b

Exemple 2	25 °C	150 °C	180 °C	220 °C
Modules E' en MPa	2520	1990	1220	200

- Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, la composition de l'exemple 2 suivant l'invention présente au moins jusqu'à 220°C une rigidité suffisante pour une application en revêtement.
- Une série de tests mesurant la tenue à l'eau de mer a été effectuée sur la composition suivant l'invention de l'exemple 2 à partir de mesures



gravimétriques selon le même processus que dans l'exemple 1. Les mesures d'absorption de l'eau réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 2 et 4 mois d'immersion sont reportées dans le tableau 2c.

5

TABLEAU 2c

Durée	2 mois	4 mois
Reprise d'eau (% en poids)	1,27	1,28
Déformation	aucune	aucune

Les éprouvettes de l'exemple 2 suivant l'invention ne subissent aucune déformation manifeste après 4 mois d'immersion à 160°C et présentent un aspect complètement inaltéré. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 2 suivant l'invention est stable entre 2 mois et 4 mois d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation est atteint. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 2 conforme à l'invention est particulièrement faible.

15

20

10

EXEMPLE 3

L'exemple 3 est également conforme à une variante de l'invention. Dans cet exemple, une composition a été préparée à base de la composition de référence PPE60 décrite dans l'exemple 1 et d'un oxyde de fer micacé de morphologie anisométrique.

25

L'oxyde de fer micacé utilisé est commercialisé par la société Kartner sous la référence MIOX SF. Sa densité spécifique est de 4,80 g/cm3. 15% des particules présentent une taille moyenne inférieure à 44 micromètres et 30% des particules présentent une taille moyenne inférieure à 32 micromètres, l'ensemble des particules présentant une taille moyenne inférieure à 74 micromètres.



Le mélange entre le PPE60 et l'oxyde de fer micacé a été réalisé dans l'extrudeuse portée à la température de 180°C. Les granulés de PPE60 obtenus après un premier passage à l'extrudeuse suivant le protocole décrit dans l'exemple 1 ont été introduits par une pompe à piston au débit constant de 2 kg/h. L'oxyde de fer micacé est introduit au moyen d'un doseur pondéral au débit de 2,20 kg/h pour obtenir une composition contenant 20% en volume d'oxyde de fer micacé par rapport à la composition totale.

En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène en polymère, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 15%, et chargé en oxyde de fer micacé à raison de 20% en volume.

Après extrusion, la composition suivant l'exemple a été mise en œuvre et recuite suivant les protocoles décrits dans l'exemple 1 afin de mesurer son adhérence à l'acier, son comportement thermomécanique, sa tenue à l'eau de mer, et son comportement en vieillissement. Le facteur de forme de la plupart desdites particules, mesuré à partir de clichés de microscopie électronique à balayage sur ladite composition après ledit recuit, est compris entre 20 et 40.

20

15

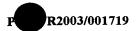
5

Les propriétés d'adhérence de la composition de l'exemple 3 conforme à l'invention ont été déterminées par la méthode ASTM D1002 selon le même processus que dans l'exemple 1. Les résultats sont reportés dans le tableau 3a.

25

TABLEAU 3a

Exemples 3	3.1	3.2	3.3	3.4
				(moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	7,1	7,3	6,9	7,1
Contrainte à la rupture (MPa)	22	23	21	22



De cette série de résultats, on note que la composition selon la présente invention présente une contrainte moyenne à la rupture en traction-cisaillement très bonne, convenant pour une utilisation comme revêtement de conduites pétrolières, les valeurs relatives aux trois éprouvettes étant toutes au moins égales à 20 MPa.

Les propriétés thermomécaniques de la composition de l'exemple 3 conforme à l'invention ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

10

5

Les valeurs des modules d'élasticité E' mesurés à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été consignées dans le tableau 3b.

TABLEAU 3b

15

Exemple 3	25°C	150°C	180°C	220°C
Modules E' en MPa	3000	2010	990	220

Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, la composition de l'exemple 3 suivant l'invention présente une rigidité suffisante pour une application en revêtement au moins jusqu'à 220 °C.

20

25

Une série de tests de la tenue à l'eau de mer a aussi été effectuée sur la composition suivant l'invention de l'exemple 3 à partir de mesures gravimétriques selon le même processus que dans l'exemple 1. Les mesures d'absorption de l'eau réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 2 et 4 mois d'immersion sont reportées dans le tableau 3c.

TABLEAU 3c

Durée	2 mois	4 mois
Reprise d'eau (% en poids)	1,14	1,15
Déformation	aucune	aucune

Les éprouvettes de l'exemple 3 suivant l'invention ne subissent aucune déformation manifeste après 4 mois d'immersion à 160°C et présentent un aspect complètement inaltéré. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 3 suivant l'invention est stable entre 2 mois et 4 mois d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation est atteint. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 3 conforme à l'invention est particulièrement faible.

EXEMPLE 4

10

5

L'exemple 4 est conforme à une autre variante l'invention. Dans cet exemple, une composition a été préparée à base de la composition de référence PPE60 décrite dans l'exemple 1 et d'un mélange de kaolin et d'oxyde de fer micacé, décrits respectivement dans les exemples 2 et 3.

15

20

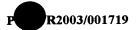
Le mélange entre le PPE60, l'oxyde de fer micacé et le kaolin a été réalisé dans l'extrudeuse portée à la température de 180°C. Les granulés de PPE60 obtenus après un premier passage à l'extrudeuse suivant le protocole décrit dans l'exemple 1 ont été introduits par une pompe à piston au débit constant de 2,00 kg/h. L'oxyde de fer micacé et le kaolin préalablement mélangés suivant un rapport 15/85 en volume sont introduits au moyen d'un doseur pondéral au débit de 1,30 kg/h pour obtenir une composition contenant 20% en volume de particules à morphologie anisométrique par rapport à la composition totale.

25

En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène en polymère, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 15%, et chargé en un mélange 15/85 d'oxyde de fer et de kaolin à raison de 20% en volume.

30

Après extrusion, la composition suivant l'exemple 4 a été mise en œuvre et recuite suivant les protocoles décrits dans l'exemple 1 afin de



mesurer son adhérence à l'acier, son comportement thermomécanique, sa tenue à l'eau de mer, et son comportement en vieillissement.

Les propriétés d'adhérence de la composition de l'exemple 4 conforme à l'invention ont été déterminées par la méthode ASTM D1002 selon le même processus que dans l'exemple 1. Les résultats sont reportés dans le tableau 4a.

TABLEAU 4a

10

5

Exemples 4	4.1	4.2	4.3	4.4
				(moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	6,1	6,4	6,9	6,4
Contrainte à la rupture (MPa)	19	20	21	20

De cette série de résultats, on note que la composition de l'exemple 4 selon la présente invention présente une contrainte moyenne à la rupture en traction-cisaillement très bonne, convenant pour une utilisation comme revêtement de conduites pétrolières, les valeurs relatives aux trois éprouvettes étant toutes au moins égales à 20 MPa.

Les propriétés thermomécaniques de la composition de l'exemple 4 conforme à l'invention ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

Les valeurs des modules d'élasticité E' mesurés à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été consignées dans le tableau 4b.

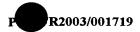
TABLEAU 4b

25

15

20

Exemple 4	25°C	150°C	180°C	220°C
Modules E' en MPa	2700	1910	1130	220



Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, la composition de l'exemple 4 suivant l'invention présente au moins jusqu'à 220°C une rigidité suffisante pour une application en revêtement.

5

10

30

Une série de tests de la tenue à l'eau de mer a aussi été effectuée sur la composition de l'exemple 4 conforme à l'invention à partir de mesures gravimétriques selon le même processus que dans l'exemple 1. Les mesures d'absorption de l'eau réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 2 et 4 mois d'immersion sont reportées dans le tableau 4c.

TABLEAU 4c

Durée	2 mois	4 mois
Reprise d'eau (% en poids)	1,20	1,21
Déformation	aucune	aucune

Les éprouvettes de l'exemple 4 suivant l'invention ne subissent aucune déformation manifeste après 4 mois d'immersion et présentent un aspect complètement inaltéré. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 4 suivant l'invention est stable entre 2 mois et 4 mois d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation est atteint. Notons que la reprise en eau de la composition de l'exemple 4 suivant à l'invention est particulièrement faible.

EXEMPLE 5

L'exemple 5 n'est pas conforme à l'invention. Dans cet exemple, une composition a été préparée à base de la composition de référence PPE60 décrite dans l'exemple 1 et de particules de Phosphate de Zinc, substance de charge à morphologie sensiblement isométrique.

Le Phosphate de Zinc utilisé est commercialisé par la société SNCZ sous la référence Phosphinal PZ04. Sa densité spécifique est de 3,30 g/cm³. Le

25

phosphate de zinc se présente sous la forme de poudre solide dont la taille moyenne des particules est de l'ordre du micron et le facteur de forme proche de 1.

Le mélange entre le PPE60 et le phosphate de zinc a été réalisé dans l'extrudeuse portée à la température de 180°C. Les granulés de PPE60 obtenus après un premier passage à l'extrudeuse suivant le protocole décrit dans l'exemple 1 ont été introduits par une pompe à piston au débit constant de 2 kg/h. Le phosphate de zinc a été introduit au moyen d'un doseur pondéral au débit de 1,50 kg/h pour obtenir une composition contenant 20% en volume par rapport à la composition totale de particules de phosphate de zinc à morphologie sensiblement isométrique.

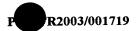
En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène en polymère, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 15%, et chargé en phosphate de zinc à raison de 20% en volume.

Après extrusion, la composition suivant l'exemple 5 a été mise en œuvre et recuite suivant les protocoles décrits dans l'exemple 1 afin de mesurer son adhérence à l'acier, son comportement thermomécanique, sa tenue à l'eau de mer, et son comportement en vieillissement.

Les propriétés d'adhérence de la composition suivant l'exemple 5 non conforme à l'invention ont été déterminées par la méthode ASTM D1002 selon le même processus que dans l'exemple 1. Les résultats sont reportés dans le tableau 5a.

TABLEAU 5a

Exemples 5	5.1	5.2	5.3	5.4
				(moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	6,9	7,3	7,1	7,1
Contrainte à la rupture (MPa)	21	23	22	22



De cette série de résultats, on note que la composition de l'exemple comparatif 5 présente une contrainte moyenne à la rupture en traction-cisaillement très bonne, car les valeurs relatives aux trois éprouvettes sont toutes au moins égales à 15 MPa.

Les propriétés thermomécaniques de la composition de l'exemple comparatif 5 ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

10

5

Les valeurs des modules d'élasticité E' mesurés à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été consignées dans le tableau 5b.

TABLEAU 5b

15

Exemple 5	25 °C	150 °C	180 °C	220 °C
Modules E' en MPa	2870	1740	1110	310

Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, la composition de l'exemple comparatif 5 présente une rigidité suffisante pour une application en revêtement au moins jusqu'à 220°C.

20

25

Une série de tests de la tenue à l'eau de mer a aussi été effectuée sur la composition de l'exemple comparatif 5 à partir de mesures gravimétriques selon le même processus que dans l'exemple 1. Les mesures d'absorption de l'eau réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 2 et 4 mois d'immersion sont reportées dans le tableau 5c.

TABLEAU 5c

Durée	2 mois	4 mois 14,20	
Reprise d'eau (% en poids)	12,50		
Déformation	marquée	marquée	

20

25

30

Les éprouvettes de l'exemple comparatif 5 subissent une déformation manifeste après 2 et 4 mois d'immersion à 160°C et présentent un aspect sensiblement altéré (cloquage et fissuration). La reprise d'eau de la composition de l'exemple 5 comparatif croît entre 2 mois et 4 mois d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation n'est pas atteint. Comme la reprise d'eau de la composition de l'exemple 5 est particulièrement élevée et non stabilisée, on peut conclure que ladite composition est sensible au vieillissement dans l'eau de mer à 160°C.

Les exemples 1 à 5 mettent en évidence la possibilité de réaliser des compositions à partir du thermoplastique Polyphénylène éther et de résines modifiées en respectant une température de mise en œuvre du dépôt de ces compositions sur l'acier inférieure à 250°C et qui conduisent à une bonne adhérence à l'acier - dans ces exemples la contrainte à la rupture en traction-cisaillement est d'au moins 15 MPa.

Mais l'application en revêtement hautes températures nécessite une rigidité élevée dans les conditions de service ; par comparaison à l'exemple 1 de référence, les exemples 2 à 4 mettent en évidence que l'introduction d'une charge anisométrique dans la composition de polymère améliore considérablement la rigidité du revêtement sur toute la gamme des températures (gain de module supérieur ou égal à 100% entre 25°C et 180°C), et permet aussi d'envisager l'application en revêtement à des températures plus élevées, entre 180°C et 220°C (gain de module supérieur ou égal à 200% à 200°C), ce qui n'est pas possible pour la composition de référence.

D'autre part, la considération de la tenue à l'eau de mer s'avère primordiale en vue d'une application en revêtement externe pour conduites en milieu marin. Par comparaison à l'exemple 1 de référence, les exemples 2, 3 et 4 selon l'invention montrent clairement que lorsque les compositions comprennent une substance de morphologie anisométrique, la reprise en eau du revêtement est considérablement réduite par rapport à la

10

15

composition de référence de l'exemple 1 (-10% pour l'exemple 2; - 20% pour l'exemple 3; - 14% pour l'exemple 4). Il a été trouvé selon la présente invention que cette diminution de la reprise d'eau conditionne dans le temps les performances anticorrosion du revêtement. Ainsi, une composition comprenant une charge de morphologie sensiblement isométrique présente une reprise en eau très accrue par rapport à celle de la composition de référence de l'exemple 1 (+800%). Il a été trouvé selon la présente invention qu'une forte reprise en eau est associée à un phénomène de vieillissement du revêtement de ladite composition, se traduisant par des phénomènes de cloquage et de fissuration.

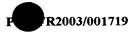
Le bilan de ces différentes expériences montre que seules les compositions des exemples 2 à 4 suivant l'invention apportent une réponse satisfaisante en termes d'adhérence, comportement thermomécanique, reprise d'eau et vieillissement en vue de l'application en revêtements hautes températures pour conduites en milieu marin notamment.

10

25

REVENDICATIONS

- 1- Composition comprenant au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe formé par les polyphénylènes éther et les polysulfones, seuls ou en mélanges, au moins une résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique, ladite résine étant formée à partir d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins 2 groupes époxydes et la polyamine aromatique contenant dans sa molécule au moins 2 groupements amines primaires, le rapport molaire de la polyamine à l'époxyde étant tel que, à chaque groupement amine, il corresponde de 1,6 à 2,6 groupes époxydes, et au moins une charge se présentant sous forme de particules présentant une morphologie anisométrique et de taille moyenne comprise entre 1 et 250 μm.
- 2- Composition selon la revendication 1 dans laquelle ladite charge est choisie parmi des silicates non isométriques.
 - 3- Composition selon la revendication 1 dans laquelle ladite charge est un oxyde de fer micacé.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle 20 les dites particules présentent un facteur de forme, défini par le rapport entre leur plus grande longueur et leur plus courte longueur, compris entre environ 5 et 500.
 - 5- Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la concentration volumique desdites particules, par rapport au volume total, est comprise entre 1% et 50%.



- 6- Composition comprenant plusieurs types de particules selon l'une des revendications précédentes se différenciant par leur nature chimique et/ou leur taille moyenne et/ou leur facteur de forme.
- 7- Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le rapport en poids entre
 - le polymère thermoplastique et
 - la résine époxyde et la polyamine aromatique ou les précurseurs de celles-ci,
- 10 est respectivement compris entre 70/30 et 30/70.
 - 8- Composition selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre au moins un durcisseur dont la teneur en poids est comprise entre environ 1% et environ 15%.
- 9- Revêtement obtenu par application sur un support d'une composition selon l'une des revendications précédentes.
 - 10- Revêtement selon la revendication 9 appliqué sur la surface extérieure d'une conduite.
- 11- Application d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou d'un revêtement selon l'une des revendications 9 ou 10 au domaine de
 20 l'exploitation pétrolière, du transport d'hydrocarbures ou du raffinage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation	pplication No
PCT/FR	03/19

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L71/12 C08L81/06

C08L63/00

C08K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199303 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1993-023480 XP002236123 & JP 04 351626 A (KANEKA CORP), 7 December 1992 (1992-12-07) abstract	1,2,4-9
A	EP 0 931 803 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 28 July 1999 (1999-07-28) cited in the application claim 1	1-11
A	US 6 187 443 B1 (JACQUEMIN-HAUVILLER FR EACUTE ET AL) 13 February 2001 (2001-02-13) claim 1	1–11

	-/
Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E* earlier document but published on or after the international filing date L* document which may throw doubts on priority ctalm(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 4 November 2003	Date of mailing of the International search report 25/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rljswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation pplication No PCT/FR 0. 719

		Telytik de 715
	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	EP 0 262 901 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 6 April 1988 (1988-04-06) claim 1	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



Internation pp projection No PCT/FR 03. 719

<u> </u>					
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 4351626	Α	07-12-1992	NONE		
EP 0931803		28-07-1999	FR	2773809 A	23-07-1999
_,			EP	0931803 A	1 28-07-1999
			JP	11323128 A	26-11-1999
			NO	990256 A	23-07-1999
			US	6239232 B	
			US	2001021753 A	1 13-09-2001
US 6187443	B1	13-02-2001	FR	2753978 A	1 03-04-1998
,			CA	2215503 A	1 30-03-1998
			EP	0833036 A	
			NO	974505 A	31-03-1998
			US	6485834 B	1 26-11-2002
EP 0262901	A	06-04-1988	CA	1329662 C	17-05-1994
			DE	3750923 D	1 09-02-1995
			ÐΕ	3750923 T	
			DE	3752204 D	
			DE	3752204 T	
			EP	0262901 A	
			EP	0524705 A	
			JP	2604601 B	
			JP	63183954 A	29-07-1988
			US	5403888 A	04-04-1995
			US	5405902 A	11-04-1995
			US	5162433 A	
			US	5288786 A	22-02-1994
			US	5304593 A	19-04-1994

RAPPORT DE RECHERCHENTERNATIONALE

nationale No PCT/FR 03 719

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 COSL71/12 COSL81/06

C08L63/00

C08K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C1B 7 C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication d	ne naceanae nartinante	no, des revendications visées
Jalegorie	identification des documents dies, avec, le cas écheant, hindication de	es passages perments	no. des revendedantino viscos
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199303 Derwent Publications Ltd., London, Class A21, AN 1993-023480 XP002236123 & JP 04 351626 A (KANEKA CORP), 7 décembre 1992 (1992-12-07) abrégé	GB;	1,2,4-9
A	EP 0 931 803 A (INST FRANCAIS DU P 28 juillet 1999 (1999-07-28) cité dans la demande revendication 1	ETROL)	1-11
A	US 6 187 443 B1 (JACQUEMIN-HAUVILL EACUTE ET AL) 13 février 2001 (2001-02-13) revendication 1 		1-11
χVoir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de	e brevets sont indiqués en annexe
"A" docume consid "E" docume ou apr "L" docume priorité autre c "O" docume une ex	ent définissant l'état général de la technique, non léré comme particulièrement perlinent ent antérieur, mais publié à la date de dépôt international rès cette date ent pouvant jeter un doute sur une revendication de	document ultérieur publié après la date de priorité et n'appartenenau technique pertinent, mais cité pou ou la théorie consitiuant la base of document particulièrement pertine être considérée comme nouvelle inventive par rapport au document document particulièrement pertine ne peut être considérée comme i lorsque le document est associé documents de même nature, cett pour une personne du métler document qui fait partie de la même.	nt pas à l'état de la r comprendre le principe de l'invention nt; l'inven tion revendiquée ne peut ou comme impliquant une activité nt considéré isolément nt; l'inven tion revendiquée mpliquant une activité inventive à un ou plusieurs autres e combinaison étant évidente
Date à laqu	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapp	port de recherche internationale
4	novembre 2003	25/11/2003	
Nom et adre	esse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé O'Sullivan, T	

RAPPORT DE RECHERCHE

Demande Transpale No
PCT/FR 0 1719

			0 1/19	
C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indicationdes passages	pertinents	no. des revendications visées	
A	EP 0 262 901 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 6 avril 1988 (1988-04-06) revendication 1		1-11	
	·			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renselgnements relatifs aux membres de



PCT/FR 03/19

Document brevet cité au rapport de recherche	,	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 4351626	Α	07-12-1992	AUCL	JN	
EP 0931803	A	28-07-1999	FR EP JP NO US	2773809 A1 0931803 A1 11323128 A 990256 A 6239232 B1	23-07-1999 28-07-1999 26-11-1999 23-07-1999 29-05-2001
4			US	2001021753 A1	13-09-2001
US 6187443	B1	13-02-2001	FR CA EP NO US	2753978 A1 2215503 A1 0833036 A2 974505 A 6485834 B1	03-04-1998 30-03-1998 01-04-1998 31-03-1998 26-11-2002
EP 0262901	A	06-04-1988	CA DE DE DE EP EP JP US US US US	1329662 C 3750923 D1 3750923 T2 3752204 D1 3752204 T2 0262901 A2 0524705 A2 2604601 B2 63183954 A 5403888 A 5405902 A 5162433 A 5288786 A 5304593 A	17-05-1994 09-02-1995 11-05-1995 27-08-1998 03-12-1998 06-04-1988 27-01-1993 30-04-1997 29-07-1988 04-04-1995 11-04-1995 10-11-1992 22-02-1994 19-04-1994